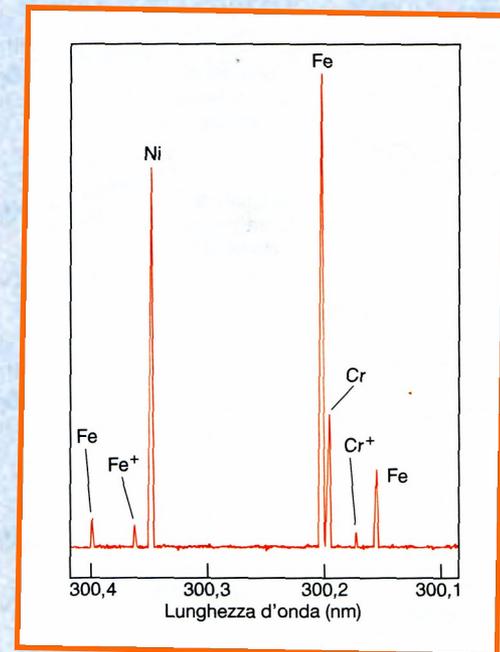


Spettroscopia atomica

La spettroscopia atomica è una tecnica di indagine qualitativa e quantitativa, in cui una sostanza viene decomposta negli atomi che la costituiscono tramite una fiamma, un fornetto riscaldato elettricamente o un plasma (gas a T sufficientemente elevata da contenere ioni ed elettroni liberi).

La quantità di ogni elemento presente nel "gas atomico" viene misurata dall'assorbimento o dall'emissione di radiazione ultravioletta o visibile da parte degli atomi allo stato gassoso.

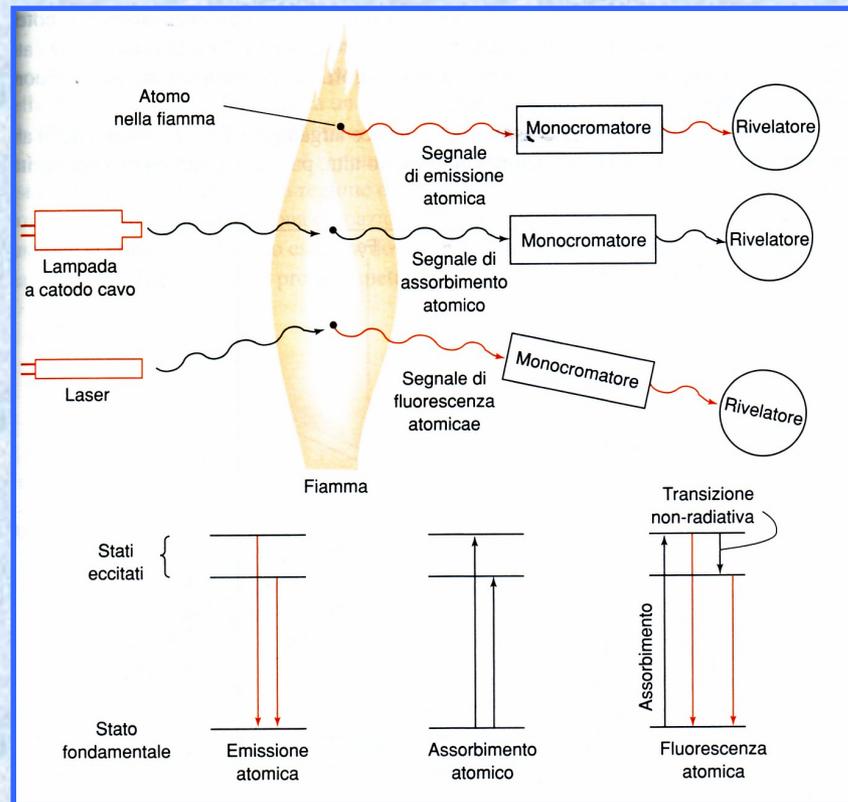
Spettro di campione con presenza di alcuni metalli



Spettroscopia di assorbimento atomico (AAS): gli atomi assorbono parte della luce proveniente dalla sorgente, mentre la radiazione rimanente raggiunge il rivelatore

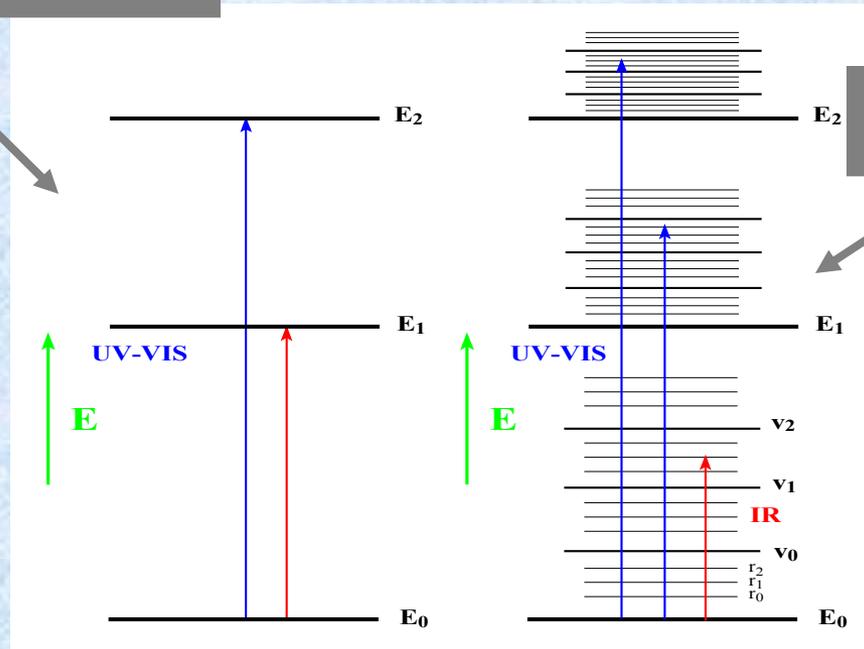
Spettroscopia di emissione atomica (AES): deriva da atomi portati ad uno stato eccitato dall'alta energia termica della fiamma

Spettroscopia di fluorescenza atomica (AFS): un atomo eccitato mediante lampada o laser si rilassa emettendo radiazione a λ maggiore



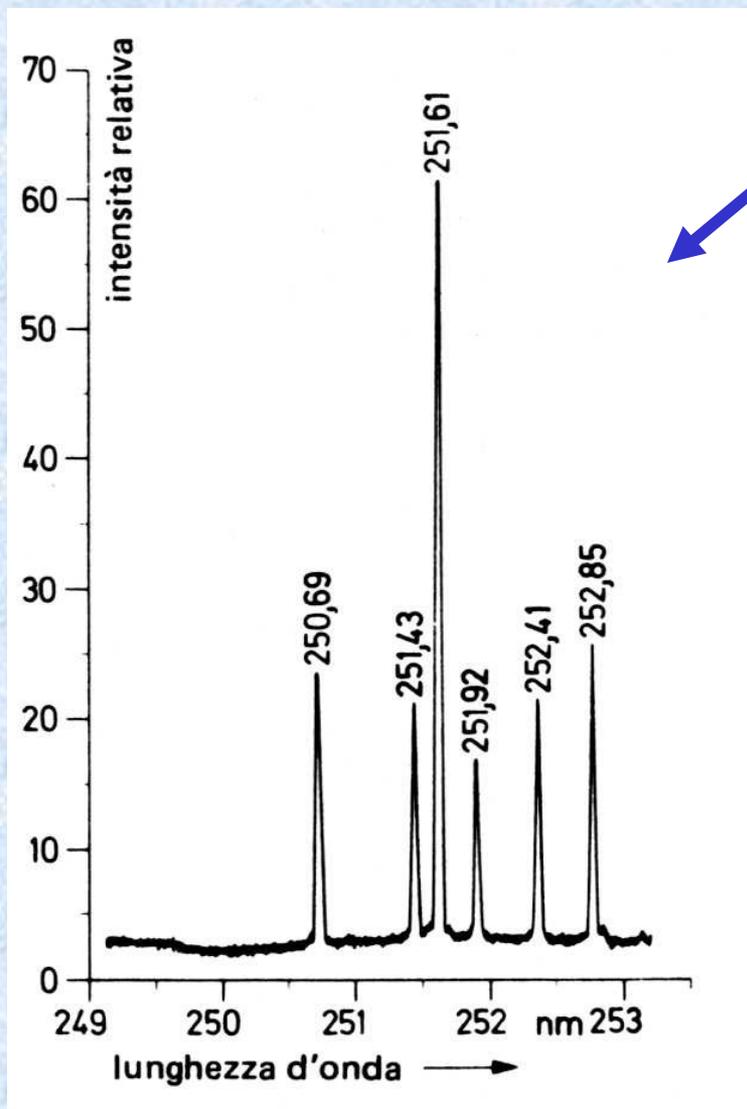
Gli *spettri atomici* sono dovuti a transizioni elettroniche, ma sono molto più semplici degli spettri molecolari in quanto originati da un numero limitato di picchi stretti, o righe, in quanto non possono esistere stati di energia vibrazionale o rotazionale

Livelli energetici possibili per un atomo.



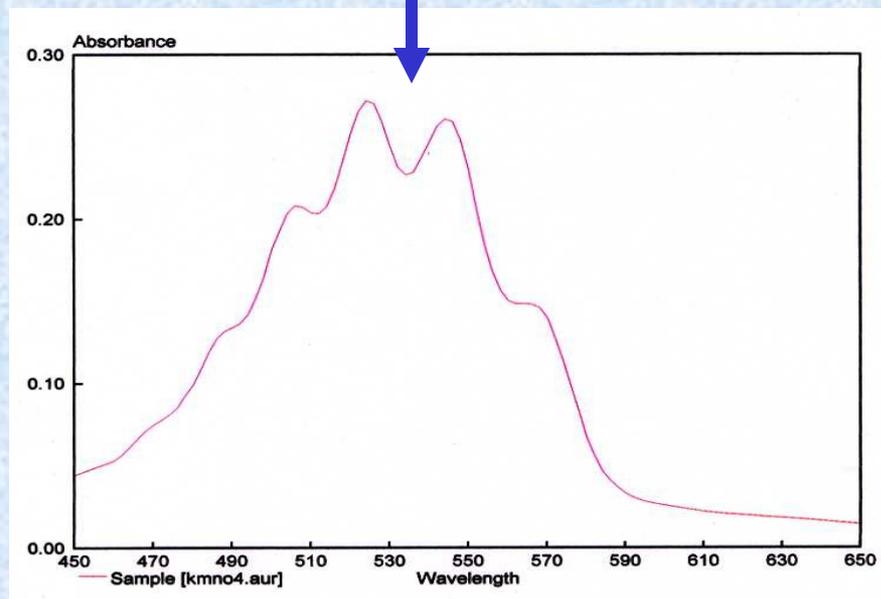
Livelli energetici possibili per una molecola

Spettri atomici - a righe, e spettri molecolari - a bande



Spettro di assorbimento di atomi di silicio nell'intervallo 250 - 253 nm.

Spettro di assorbimento del permanganato nell'intervallo 450 - 650 nm.



Classificazione dei metodi spettrali atomici

Metodo di atomizzazione	Temperatura tipica di atomizzazione, °C	Base del metodo	Nome comune ed abbreviazione del metodo
Fiamma	1700–3150	Assorbimento	Spettroscopia di assorbimento atomico, AAS
		Emissione	Spettroscopia di emissione atomica, AES
		Fluorescenza	Spettroscopia di fluorescenza atomica, AFS
Elettrotermico	1200–3000	Assorbimento	Spettroscopia di assorbimento atomico elettrotermico, ETAAS
		Fluorescenza	Spettroscopia di fluorescenza atomica elettrotermica
Plasma ad accoppiamento induttivo	6000–8000	Emissione	Spettroscopia con plasma ad accoppiamento induttivo, ICP
		Fluorescenza	Spettroscopia di fluorescenza con plasma ad accoppiamento induttivo
Plasma a corrente continua	6000–10000	Emissione	Spettroscopia con plasma DC, DCP
Arco elettrico	4000–5000	Emissione	Spettroscopia di emissione con arco
Scintilla	40000 (?)	Emissione	Spettroscopia di emissione a scintilla

Spettroscopia di Assorbimento Atomico (AAS)

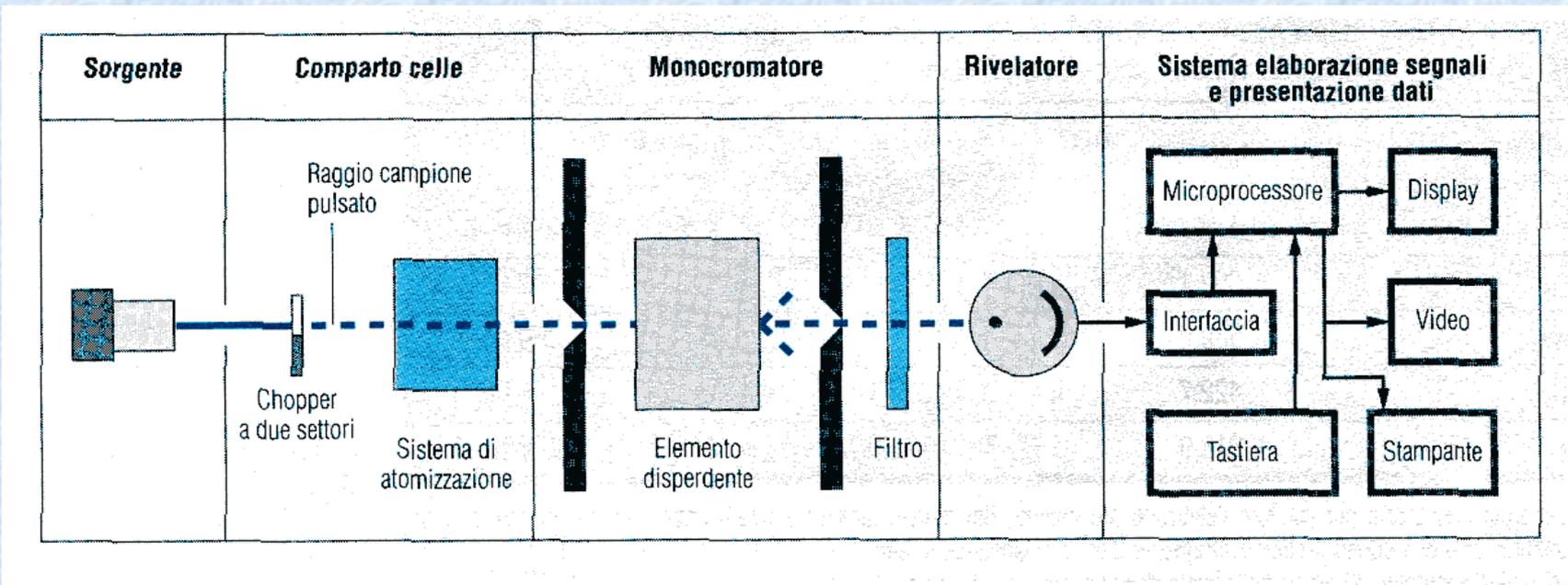
Si basa sull'assorbimento di radiazioni di λ opportuna da parte di atomi di un elemento

Gli atomi di un elemento possono assorbire l'energia di una radiazione avente una λ corrispondente all'energia necessaria per la transizione da stato fondamentale ad eccitato

Poiché ogni elemento ha uno specifico numero di elettroni il numero di transizioni elettroniche è caratteristico di ciascun elemento. Ogni transizione produce una riga spettrale con una determinata λ .

I metodi analitici di Assorbimento Atomico (AA) sono specifici perché le righe di assorbimento sono molto strette e le energie di transizioni elettroniche tipiche per ciascun elemento

Schema a blocchi di uno spettrofotometro per AA



ATOMIZZATORI

La prima fase di tutti i processi di spettroscopia atomica è l'***atomizzazione***, la trasformazione cioè del campione in atomi gassosi o ioni elementari

Sistemi di atomizzazione in AA

- 1. a fiamma**
- 2. termoelettrici**

Atomizzatori a fiamma

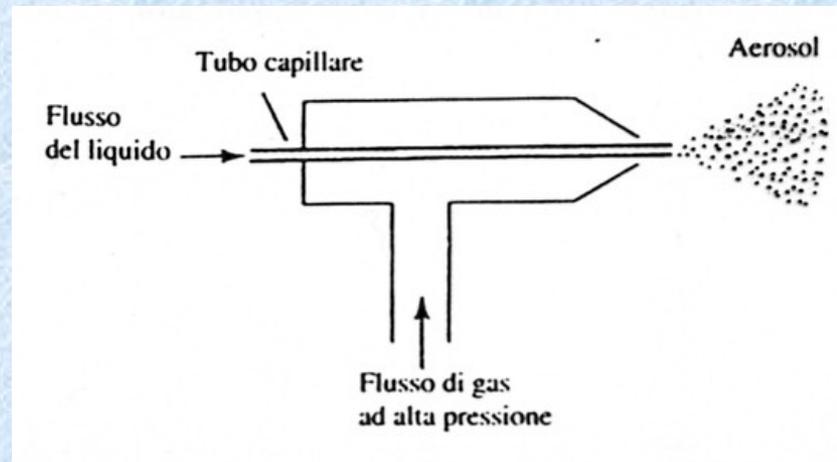
Gli atomizzatori a fiamma vengono utilizzati sia per misure di assorbimento (AAS) che di emissione atomica (AES)

Il campione viene:

- aspirato nel *nebulizzatore* da una corrente di gas ad alta pressione;
- desolvato e trasformato in aerosol molecolare finemente suddiviso;
- immesso nella camera di premiscelazione;
- miscelato con ossidante e combustibile



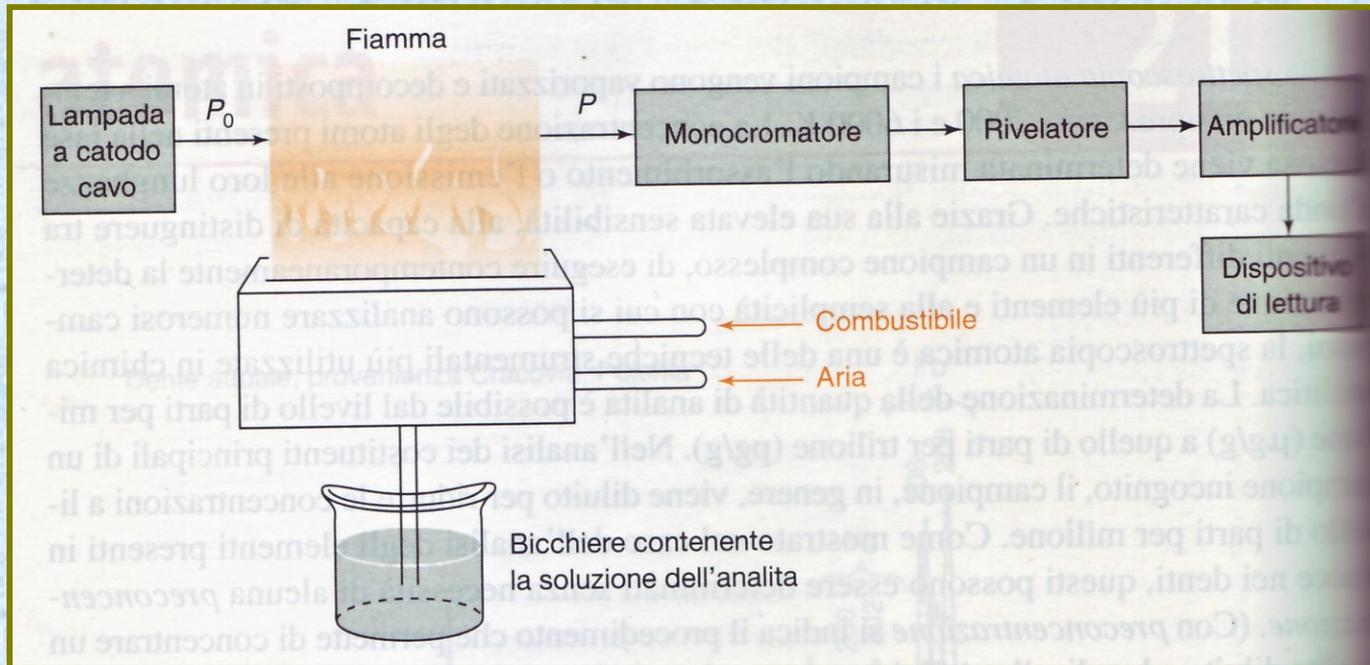
Il tipo più comune di nebulizzatore è quello *a tubi concentrici*: la soluzione viene aspirata in un tubo capillare da una corrente di gas (ad alta pressione. Il gas ad alta velocità scinde il liquido in gocce di varie dimensioni che vengono poi convogliate nella fiamma



Il nebulizzatore funziona anche come *camera di miscelazione*, in cui l'aerosol viene miscelato al combustibile. All'interno di una camera vi è inoltre un diaframma che elimina attraverso uno scarico le gocce più grandi

Combustibile	Ossidante	Temperatura (K)
Acetilene, $\text{HC}\equiv\text{CH}$	Aria	2400–2700
Acetilene	Ossido nitroso, N_2O	2900–3100
Acetilene	Ossigeno	3300–3400
Idrogeno	Aria	2300–2400
Idrogeno	Ossigeno	2800–3000
Cianogeno, $\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$	Ossigeno	4800

AAS con atomizzazione a fiamma



Assorbimento atomico a fiamma (FAAS)

comparto della
fiamma

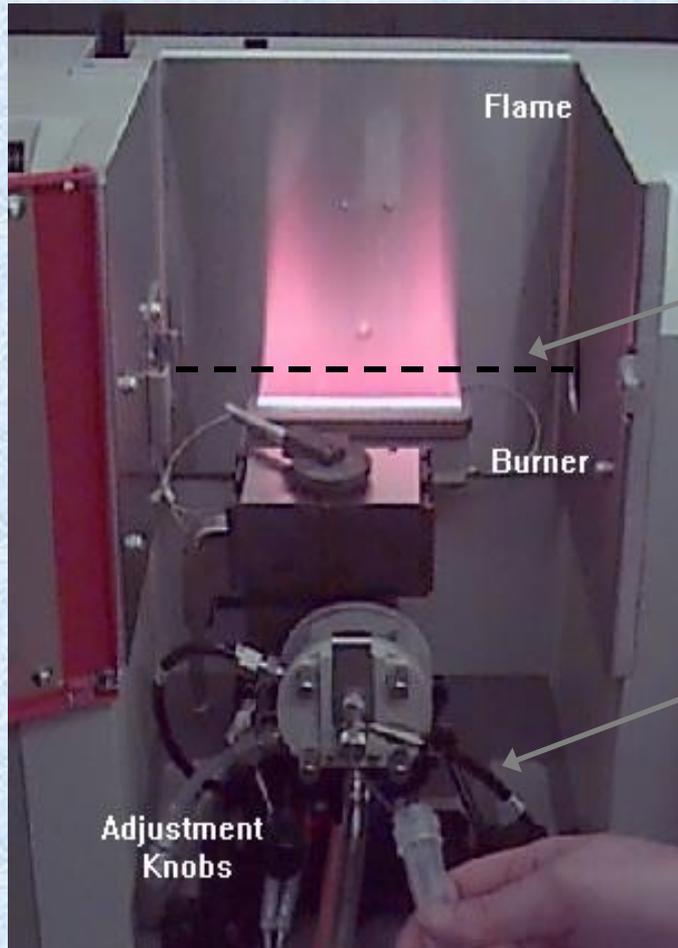
regolazione
dei gas

introduzione del
campione



combustibile (acetilene) + comburente (aria) \Rightarrow fiamma

Assorbimento atomico a fiamma (FAAS)



cammino ottico

- aspirazione in continuo
- segnale dipendente dalla concentrazione e non dalla massa

Atomizzatori termoelettrici

Il riscaldamento avviene molto rapidamente tramite passaggio di corrente attraverso un materiale conduttore (in 1 s la temperatura può arrivare a 2000 K)

Una piccola quantità di campione (1-100 μL) viene introdotta in un tubo di grafite (fornetto di grafite), lungo 20-30 mm e con un diametro di 5-10 mm. All'interno del fornello, il campione viene sottoposto ad un programma di riscaldamento, a più stadi:

- rimozione del solvente ed essiccazione del campione (120°C, 20 s)
- incenerimento del campione, o pirolisi (1400 °C, 120 s)
- atomizzazione (> 2000 °C, 10 s)

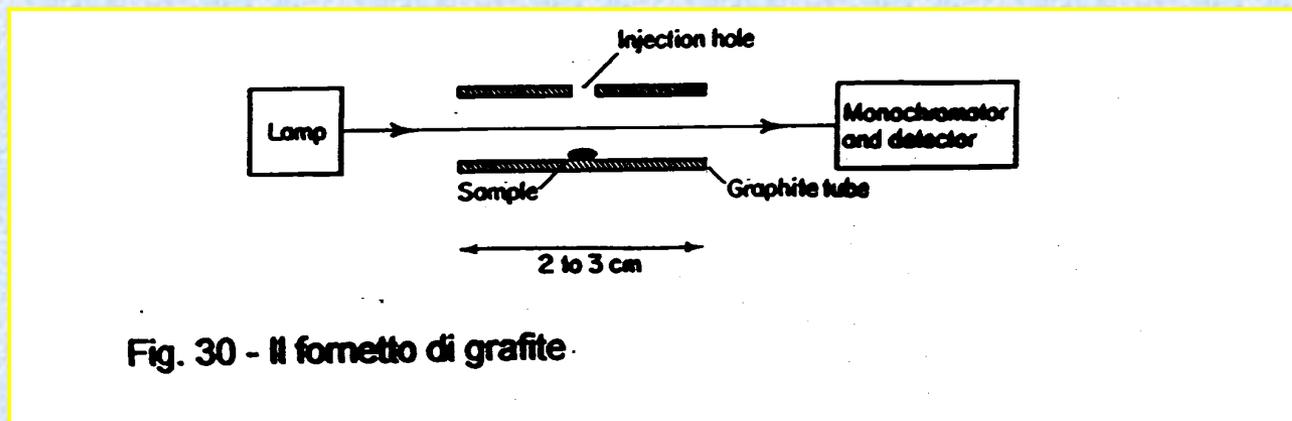


Fig. 30 - Il fornello di grafite.

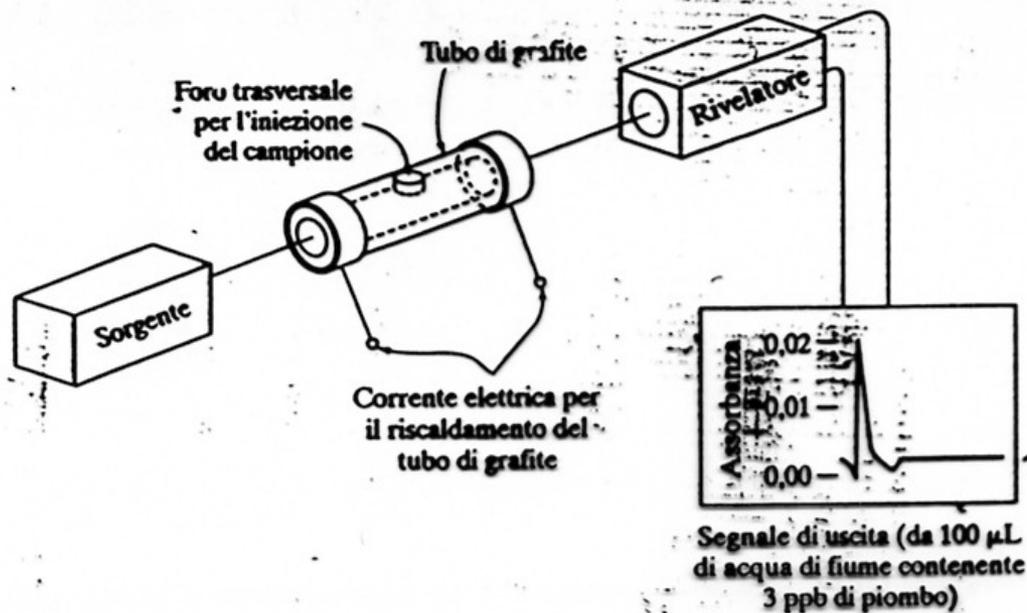
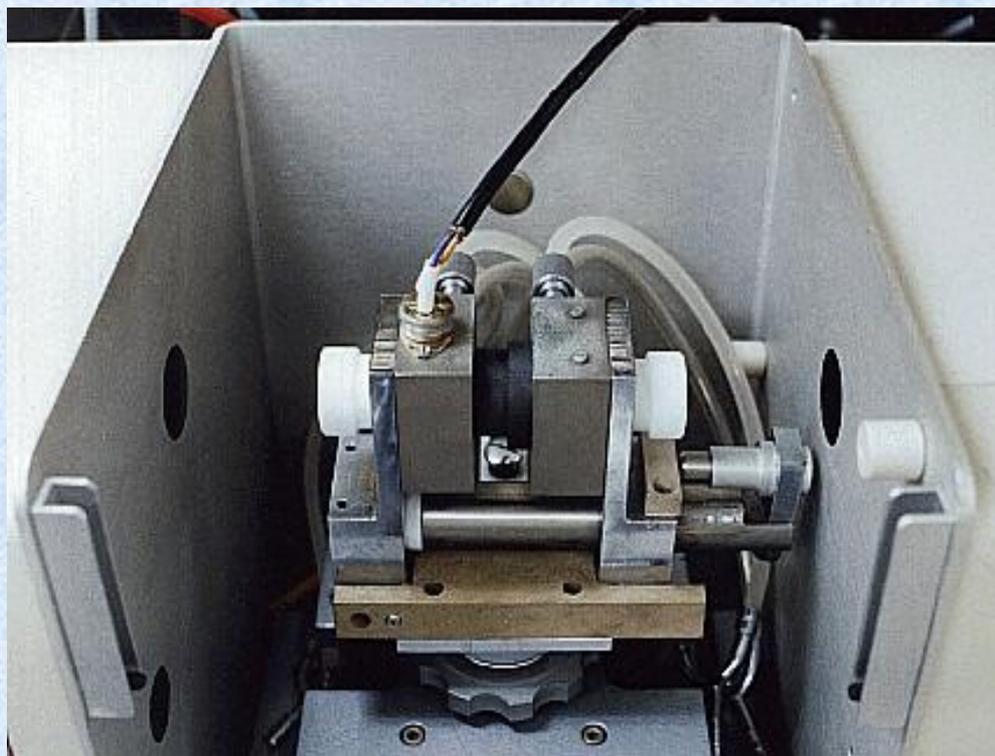


Figura 8.25 Fornetto di grafite per analisi in assorbimento atomico e segnale tipico in uscita.

Il fornello viene mantenuto sotto flusso di Ar o N_2 in ogni fase della procedura analitica, eccetto quella di atomizzazione, per rimuovere i composti volatili.

Atomizzazione elettrotermica



Il campione (poche decine di μl) viene depositato all'interno di un cilindro di grafite detto *fornetto*, sottoposto poi a cicli di riscaldamento

Fornetti di grafite

Il fornello di grafite ha dimensioni di pochi cm



VANTAGGI DEL FORNETTO DI GRAFITE

- limiti di rivelabilità 1000 volte più bassi rispetto alla fiamma (10^{-10} ÷ 10^{-13} g di analita)
- quantità di campione molto piccole sia in soluzione (0.5÷1 µl) che su solido
- maggiore sensibilità

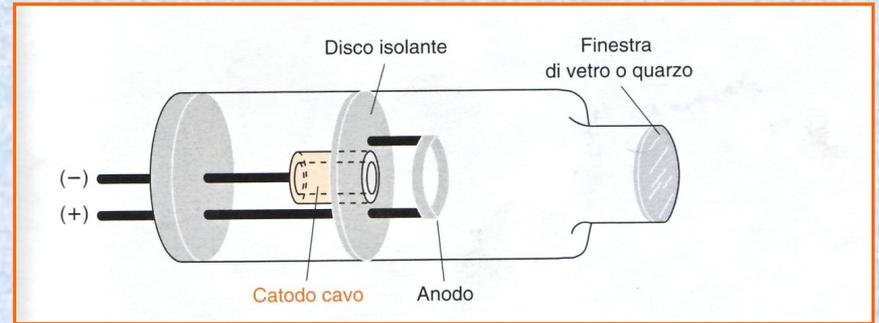
SVANTAGGI DEL FORNETTO DI GRAFITE

- precisione relativa del 5÷10% rispetto all'1% dell'atomizzazione con fiamma
- metodica lenta (parecchi minuti per elemento)
- forti interferenze di origine diversa.
- costo della strumentazione
- notevole competenza dell'operatore

SORGENTI in AA

In AA vengono utilizzate *lampade a catodo cavo*

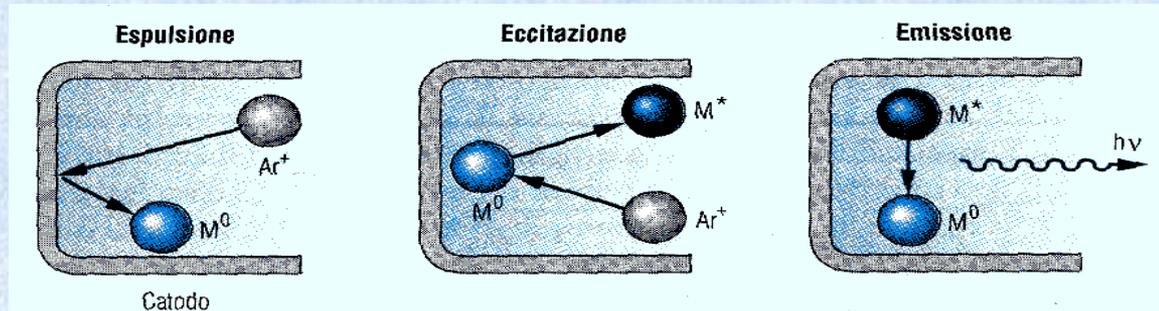
È costituita da un anodo a tungsteno ed una catodo cilindrico sigillati in un tubo di vetro riempito di Ne o Ar a 1-5 torr. Il catodo è costituito dallo stesso metallo che deve essere analizzato. Per ciascun elemento (o gruppi di elementi) è necessario utilizzare una lampada diversa.



Applicando una ddp di circa 300 V tra i due elettrodi:

- il gas di riempimento viene ionizzato e gli ioni positivi vengono accelerati verso il catodo
- colpendolo con energia sufficiente ad espellere in fase gassosa atomi metallici del catodo,
- i quali si eccitano collidendo con gli e^- ad alta energia ed emettono fotoni quando ritornano allo stato fondamentale

⇒ la radiazione emessa è della stessa frequenza di quella che può essere assorbita dagli atomi dell'analita



Applicazioni

La spettroscopia di Assorbimento Atomico viene utilizzata per la determinazione quantitativa di metalli

La quantità di un elemento del campione viene determinata atomizzando il campione, eccitando gli atomi con radiazioni di opportuna λ e misurando la radiazione assorbita.

L'assorbimento (che dipende dal numero di atomi nello stato fondamentale) è \propto alla popolazione di atomi che si trova sul cammino ottico della radiazione e cioè alla concentrazione dell'elemento nel campione (nel caso della fiamma) e alla quantità dell'elemento (con sistemi diversi dalla fiamma).

In un intervallo di linearità piuttosto ristretto è valida la legge di Beer

Metodi di analisi

1. Retta di taratura
2. Aggiunte Standard

Spettroscopia atomica di emissione

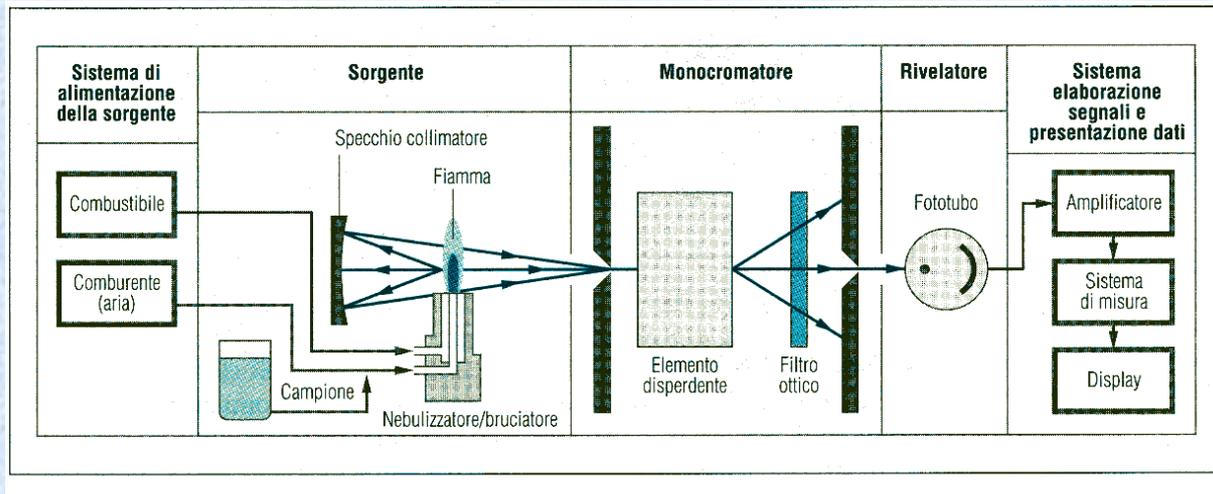
(Atomic Emission Spectroscopy, AES)

La misura della lunghezza d'onda delle radiazioni emesse consente di individuare gli atomi che hanno generato tali radiazioni (analisi qualitativa) e la loro concentrazione (analisi quantitativa)

Spettrometria di emissione a fiamma

viene utilizzata prevalentemente per la determinazione di metalli alcalini ed alcalino-terrosi

Con una fiamma si raggiungono in genere temperature minori di 3000 K. A tale temperatura solo i metalli alcalini ed alcalino-terrosi si trovano in uno stato eccitato in percentuale sufficientemente elevata da fornire righe di emissione di intensità rilevabile



Gli strumenti sono simili a quelli per l'assorbimento in fiamma, **tranne la sorgente che in tal caso è la fiamma.**

Essa ha la duplice funzione di atomizzare il campione ed eccitare gli atomi prodotti

Applicazioni spettrometria di emissione

Analisi quantitativa:

in tutte le tecniche di emissione il segnale in uscita dal fotomoltiplicatore è direttamente proporzionale alla concentrazione di analita:

$$I_E = k C$$

I_E = intensità della radiazione luminosa

C = concentrazione dell'analita

k = costante

Analisi qualitativa:

la spettroscopia di emissione ICP e quella ad arco o scintilla si prestano all'analisi qualitativa.

Per confermare la presenza di un elemento bisogna ricercare innanzi tutto la riga principale più intensa, e poi quelle meno intense

Altri sistemi di atomizzazione

L'intensità delle righe spettrali in emissione dipende dalla quantità di atomi che sono presenti allo stato eccitato, e quindi dalla temperatura della sorgente

Nella spettroscopia in emissione si utilizzano prevalentemente atomizzatori a energia elevata quali:

- plasma ad accoppiamento induttivo (ICP)
- plasma in corrente continua (DCP)
- arco elettrico
- scintilla elettrica

• Fiamma	(1500-2500 K)
• Elettrotermica	(2500-3000 K)
• Arco	(3000-8000 K)
• Plasma	(4000-8000 K)

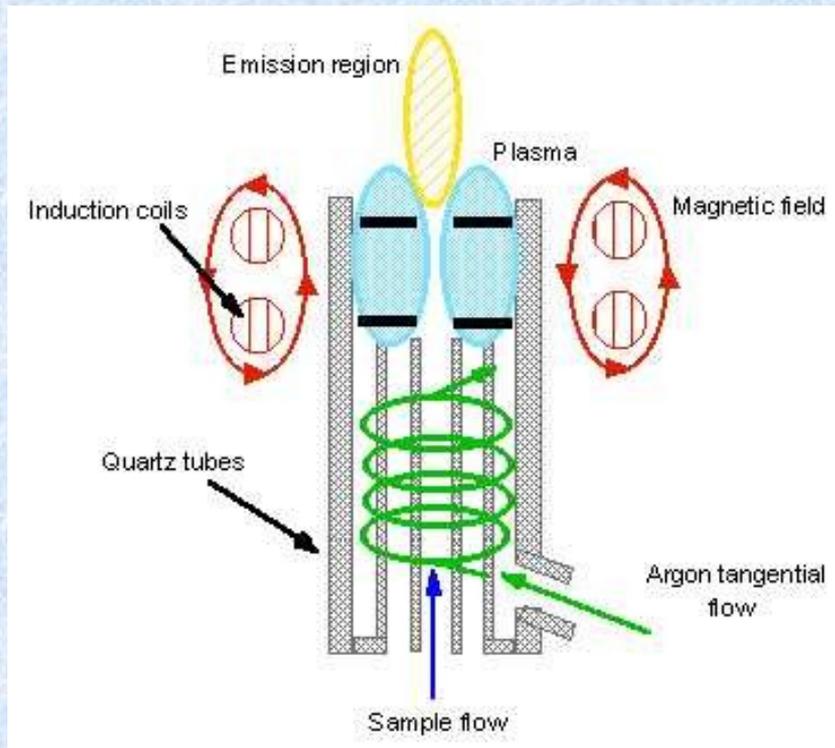
Vantaggi rispetto ai metodi a fiamma:

- minori interferenze
- possibilità di registrare simultaneamente spettri di dozzine di elementi
- possibilità di determinare basse concentrazioni di elementi che tendono a formare dei composti refrattari (resistenti cioè alla decomposizione termica). Ad es: boro, fosforo, uranio, tungsteno
- possibilità di determinare non metalli

Plasma ad accoppiamento induttivo (ICP)

È costituito da tre tubi di quarzo concentrici, nei quali scorre argon con un flusso tra 11 e 17 L/min.

Il dispositivo è detto a *torcia* perché il plasma assume la forma di una fiammella



1. L'argon viene fatto fluire nella torcia
2. Viene applicata una tensione alternata ad alta frequenza
3. Una scarica elettrica produce Ar^+
4. Gli elettroni e gli ioni vengono accelerati dal campo magnetico oscillante e formano il plasma
5. Quando la torcia è a regime, viene iniettato l'aerosol contenente la soluzione in esame
6. Si raggiungono T di 6000-8000 K

Sorgenti ICP

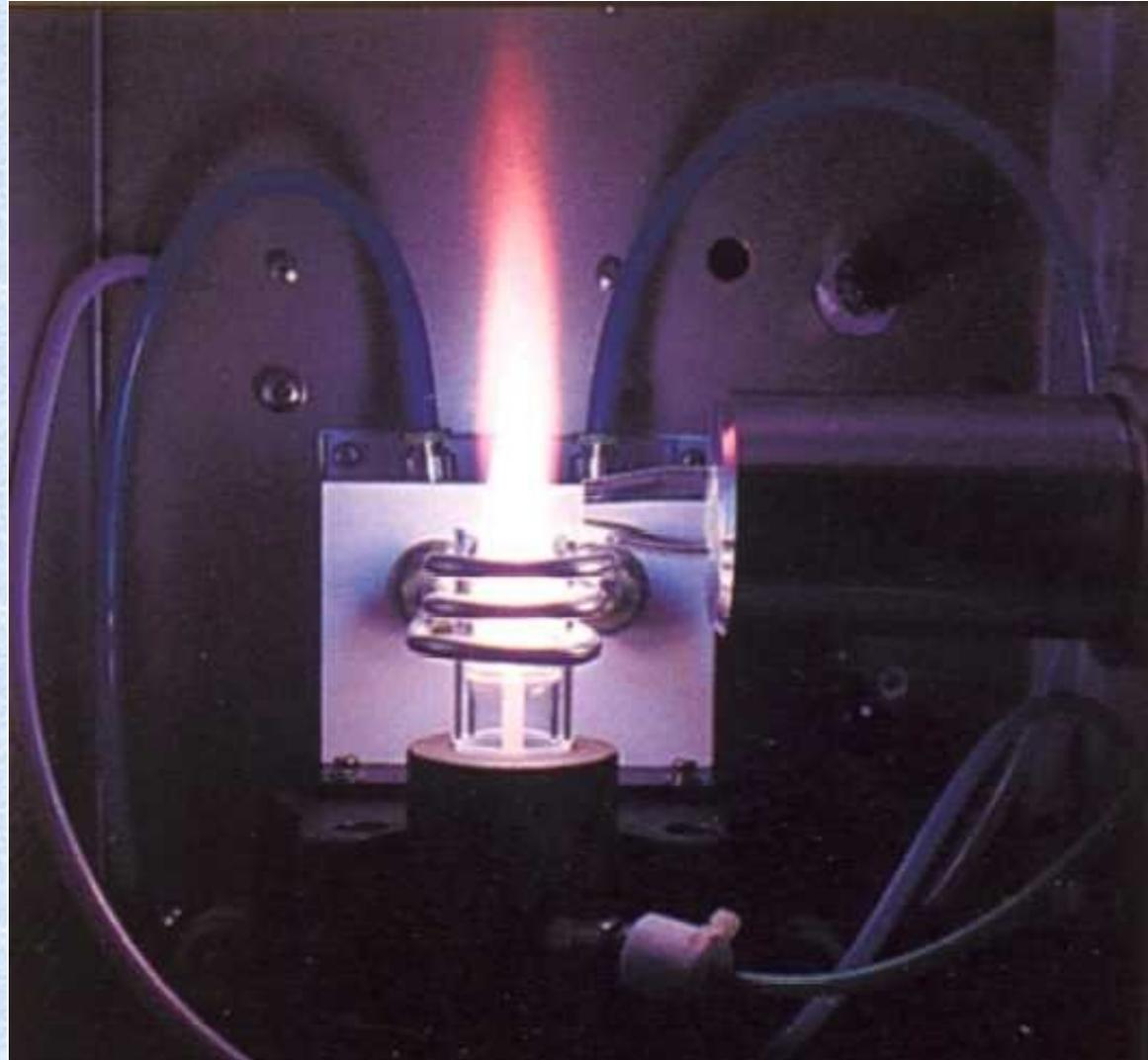


Tabella 24-4

Limiti di rivelabilità in analisi di spettroscopia atomica per alcuni elementi*

Elemento	Assorbimento in fiamma**	Assorbimento elettrotermico***	Emissione in fiamma**	Emissione ICP**†
Al	30	0.005	5	2
As	100	0.02	0.0005	40
Ca	1	0.02	0.1	0.02
Cd	1	0.0001	800	2
Cr	3	0.01	4	0.3
Cu	2	0.002	10	0.1
Fe	5	0.005	30	0.3
Hg	500	0.1	0.0004	1
Mg	0.1	0.00002	5	0.05
Mn	2	0.0002	5	0.06
Mo	30	0.005	100	0.2
Na	2	0.0002	0.1	0.2
Ni	5	0.02	20	0.4
Pb	10	0.002	100	2
Sn	20	0.1	300	30
V	20	0.1	10	0.2
Zn	2	0.00005	0.0005	2

* Tutti i valori in nanogrammo/millilitro = $10^{-3} \mu\text{g/mL} = 10^{-3} \text{ ppm}$.** Da V. A. Fassell e R. N. Kniseley, *Anal. Chem.*, **1974**, *46*, 1111A. Per gent. conc. Copyright 1974 American Chemical Society.*** Da C. W. Fuller, *Electrothermal Atomization for Atomic Absorption Spectroscopy*, pp. 65-83. Londra: The Chemical Society, 1977. Per gent. conc. della Royal Society of Chemistry.

† ICP = Plasma da accoppiamento induttivo.

Limiti di rivelabilità (ng/mL)

- Fe — Emissione in plasma ad accoppiamento induttivo
- 0,7 — Assorbimento atomico in fiamma
- 5 — Assorbimento atomico in fornetto di grafite
- 0,02 — Plasma ad accoppiamento induttivo-spettrometria di massa
- 0,008 — Plasma ad accoppiamento induttivo-spettrometria di massa

Be 0,07 1 0,02 0,0009											B 1 500 15 0,0008	C 10	N	O	F	Ne
Mg 0,08 0,3 0,004 0,0003											Al 2 30 0,01 0,0002	Si 5 100 0,1 <0,0001	P 7 40000 30 <0,0001	S 3 0,0001	Cl 60	Ar
Ca 0,07 0,5 0,01 0,007	Sc 0,3 40	Ti 0,4 70 0,5 0,004	V 0,7 50 0,2 0,0003	Cr 2 3 0,01 0,0003	Mn 0,2 2 0,01 0,0002	Fe 0,7 5 0,02 0,008	Co 1 4 0,02 0,0002	Ni 3 90 0,1 0,001	Cu 0,9 1 0,02 0,0005	Zn 0,6 0,5 0,001 0,003	Ga 10 60 0,5 0,006	Ge 20 200	As 7 200 0,2 0,003	Se 10 250 0,5 0,05	Br 150 0,02	Kr
Sr 0,2 2 0,1 0,0003	Y 0,6 200	Zr 2 1000	Nb 5 2000 0,2 0,0008	Mo 3 20 0,02 0,002	Tc	Ru 10 60 1 0,001	Rh 20 4 10 0,0003	Pd 4 10 0,3 0,001	Ag 0,8 2 0,005 0,0007	Cd 0,5 0,4 0,003 0,0008	In 20 40 1 0,0003	Sn 9 30 0,2 0,0009	Sb 7 40 0,1 0,001	Te 4 30 0,1 0,02	I 40 0,002	Xe
Ba 0,6 10 0,04 0,0003	La 1 2000	Hf 4 2000	Ta 10 2000	W 8 1000	Re 3 600	Os 0,2 100	Ir 7 400	Pt 7 100 0,2 0,001	Au 2 10 0,1 0,0009	Hg 7 150 2 0,0009	Tl 10 20 0,1 0,0004	Pb 10 10 0,05 0,0006	Bi 7 40 0,1 0,0005	Po	At	Rn
Pr 9 8000 0,0002	Nd 10 1000	Pm	Sm 10 1000	Eu 0,9 20 0,5 0,0004	Gd 5 2000	Tb 6 500 0,1 0,0002	Dy 2 30 1 0,0009	Ho 2 40	Er 0,7 30 2 0,0007	Tm 2 900	Yb 0,3 4	Lu 0,3 300				
Pa	U 60 40000 0,0005	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr				

- Richiede una fiamma N_2O/C_2H_2 e, di conseguenza, si determina meglio con plasma ad accoppiamento induttivo
- Determinabile in emissione con migliori risultati

Confronto tra i metodi di analisi atomica

	Assorbimento in fiamma	Assorbimento in fornello	Emissione in plasma	Plasma-spettrometria di massa
Limiti di rivelabilità (ng/g)	10-1000	0,01-1	0,1-10	0,000 01-0,000 1
Intervallo di linearità	10 ²	10 ²	10 ⁵	10 ⁸
Precisione				
a breve termine (5-10 min)	0,1-1%	0,5-5%	0,1-2%	0,5-2%
a lungo termine (ore)	1-10%	1-10%	1-5%	<5%
Interferenze				
spettrali	pochissime	pochissime	molte	poche
chimiche	molte	moltissime	pochissime	alcune
isobariche	—	—	—	molte
Velocità di analisi	10-15 s/elemento	3-4 min/elemento	6-60 elementi/min	tutti gli elementi in 2-5 min
Solidi disciolti ammessi	0,5-5%	>20%	1-20%	0,1-0,4%
Volume del campione	grande	sospensioni e solidi molto piccolo	medio	medio
Costo dello strumento	1	2	4-9	10-15

Fonte: adattato da TJA Solutions, Franklin, Massachusetts.